

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-031403
(43)Date of publication of application : 04.02.1997

IDS ①
AA

(51)Int.Cl. C09D161/12
B05D 7/14
C23C 22/07
C23C 22/23
// C08G 8/20

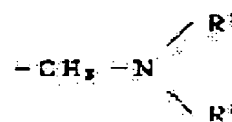
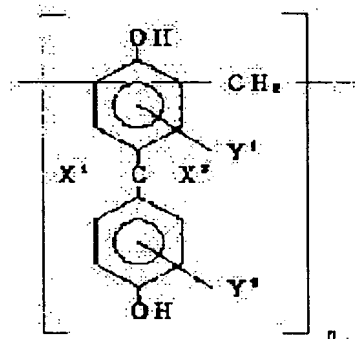
(21)Application number : 07-185420 (71)Applicant : NIPPON PARKERIZING CO LTD
(22)Date of filing : 21.07.1995 (72)Inventor : YOSHIDA MASAYUKI

(54) WATER-BASED COMPOSITION FOR TREATING SURFACE OF DI TIN CAN AND TREATMENT OF SURFACE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new water-based composition capable of giving a film excellent in corrosion resistance, coating adhesiveness and slipperiness to the surface of a drawn and ironed (DI) tin can by bringing the composition to consist of each of a specific amount of phosphate ion, condensed phosphate ion and a specific water soluble polymer.

SOLUTION: This water-based composition for treating the surface of a DI tin can contains (A) 0.5-30 pts.wt. phosphate ion, (B) 0.1-10 pts.wt. condensed phosphate ion and (C) 0.1-20 pts.wt. water soluble polymer of formula I [X1 and X2 are each H, a 1-5C alkyl, etc.; Y1 and Y2 are each H or a Z group such as formula II (R1 and R2 are X1), etc.; here, the average value of substitution numbers of the Z group is 0.2-1; (n) is 2-50]. In order to contain the ingredient A, e.g. phosphoric acid, sodium phosphate, etc., are used. In order to contain the ingredient B, e.g. pyrophosphoric acid, etc., can be used. The surface treating solution containing the objective composition is preferably adjusted to pH3-4. It is preferable to add a tin-blocking agent such as triethanolamine, etc., in the treating solution in case of precipitation caused by contamination of tin ions eluted from a metal material into the solution.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.05.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3587590

[Date of registration] 20.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

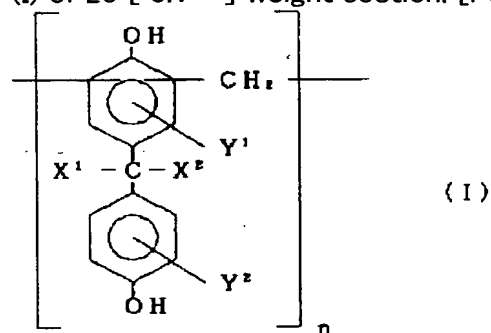
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

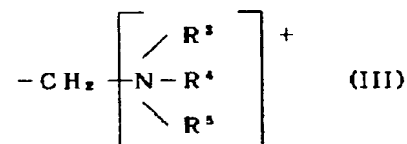
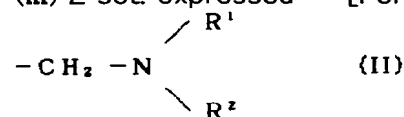
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The phosphoric-acid ion of 30 [0.5 -] weight section, the condensed-phosphoric-acid ion of 10 [0.1 -] weight section, and the water-soluble polymer of the following general formula (I) of 20 [0.1 -] weight section: [Formula 1]



[— however, a formula (I) — setting — X1 and X2 — respectively — mutually-independent — a hydrogen atom, C1 - C5 alkyl group, or a C1 - C5 hydroxyalkyl radical — expressing — Y1 and Y2 — respectively — mutually-independent — a hydrogen atom or the following type (II), and (III) Z set: expressed — [Formula 2]



(However, R1, R2, R3, R4, and R5 into a formula (II) (III)) It expresses. 1 member chosen from the hydrogen atom C1 - C10 alkyl group, and C1 - C10 hydroxyalkyl radical mutually-independent, respectively — expressing — Z sets of each combined with the benzene ring of said polymer molecule may differ from others mutually, or it may be the same as that of others, and the averages of said number of Z set permutations of each benzene ring in said polymer molecule are 0.2-1.0, and n expresses the average degree of polymerization of 2-50.] the tin plate DI can surface treatment characterized by including ** — service water — a sex constituent.

[Claim 2] The surface treatment approach of the tin plate DI can characterized by making contact and rinsing and carrying out stoving of the surface treatment liquid adjusted to 6.0 or less pH to the front face of a tin plate DI can intermittently including the aquosity constituent for surface treatment according to claim 1 so that sum total contact time may become 5 - 60

seconds.

[Translation done.]

JP,09-031403,A [DETAILED DESCRIPTION]

1/11ページ

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] the surface treatment of a new tin plate DI can with giving corrosion resistance and coating adhesion excellent in the front face of this can to the tin plate DI can formed by extracting this invention to a tinning steel plate, and performing ironing (Drawing & Ironing), before painting and printing it being required for carrying out smoothly of conveyor migration of a can for [outstanding] sliding and also giving a sex (only henceforth slipping nature) — service water — it is related with a sex constituent and the surface-treatment approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The thing of a publication is known by JP,1-100281,A as surface treatment liquid of a tin plate DI can. the coat for metal finishing which this surface treatment liquid contains 1-50g [/l.] phosphoric acid ion, 0.2-20.0g [/l.] oxygen acid ion, 0.01-5.0g [/l.] tin ion, and 0.01-5.0g [/l.] condensed-phosphoric-acid ion, and has pH of 2-6 — formation — it is liquid. Moreover, the finishing agent which raised the operability of surface treatment further is indicated by JP,6-173024,A. If a tin plate DI can is processed with the chemical conversion liquid of these former, the corrosion resistance outstanding phosphoric acid salt coat can be made to form in the front face of a tin plate DI can. However, there is a trouble that improvement in the slipping nature mentioned later is not accepted in the coat of these phosphoric acid salt system. Moreover, in the tin plate DI can in recent years, since there is an inclination which lessens the amount of tinning in consideration of economical efficiency, the surface treatment which excelled before in corrosion resistance sharply is demanded from such a tin plate DI can.

[0003] On the other hand, in conveyor migration of many metal cans, if can external surface has high coefficient of friction in the production process of a metal can, since slipping between can surface is poor, the can sideslipped and the problem of a migration failure has been caused. Especially the migration nature of a can poses a problem, when conveying to a printer. Therefore, in canning industry, it has been needed to make it fall, without having a bad influence on the adhesion of the paint painted on can external surface in the coefficient of static friction of can external surface or lacquer. The approach of an indication is learned by JP,64-85292,A as an approach of raising this slipping nature. In this approach, the finishing agent for metal cans containing the water-soluble organic substance chosen from phosphoric ester, alcohols, monovalence or a multiple-valued fatty acid, fatty-acid derivatives, and those mixture is used. However, although it slides and the improvement in a sex is accepted by this approach, the improvement in corrosion resistance and coating adhesion has the problem that it does not accept.

[0004] On the other hand, as the metal finishing approach aiming at giving corrosion resistance and adhesion to a surface of metal using a water-soluble polymer, the approach currently indicated by JP,61-91369,A, JP,1-172406,A, JP,1-177379,A, JP,1-177380,A, JP,2-608,A, JP,2-609,A, etc. is learned. It is processed in the approach of these former by the solution with which a surface of metal contains the derivative of a polyhydric-phenol compound. However, the engine performance (corrosion resistance) it is difficult to form the coat stabilized enough on a surface

of metal, therefore it can be satisfied with the approach of these former of the engine performance is not obtained. Moreover, also in the art of JP,4-187782,A which has improved the art containing the derivative of the above-mentioned polyhydric-phenol compound, there is a problem that sufficient coating adhesion is not necessarily acquired.

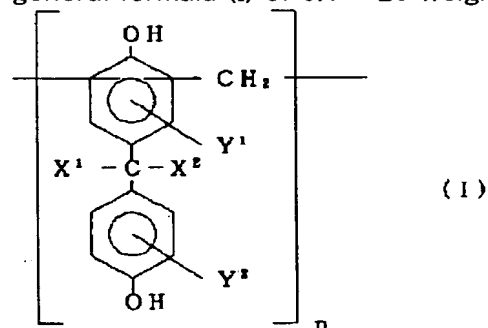
[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the new surface treatment which this invention solves the above-mentioned trouble of the conventional technique, and has corrosion resistance and coating adhesion excellent in the front face of a tin plate DI can, and can form the outstanding coat which is slippery, and also doubles and has a sex — service water — it is going to offer a sex constituent and the surface treatment approach.

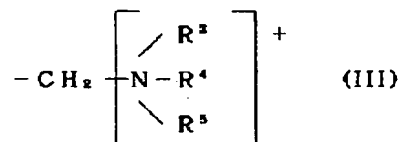
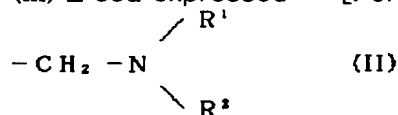
[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention person examined wholeheartedly the means for solving the trouble which said conventional technique holds. A sex constituent is included. consequently, the surface treatment containing the phosphoric acid ion of the amount of specification, condensed-phosphoric-acid ion, and the water-soluble polymer that has specific structure — service water — By contacting intermittently the surface treatment liquid adjusted to 6.0 or less pH on a tin plate DI can front face, and rinsing and carrying out stoving of this processing front face after that It has the outstanding corrosion resistance and coating adhesion, and finds out that the coat which improved remarkably and which is slippery and has a sex can be formed in a tin plate DI can front face, and came to complete this invention.

[0007] namely, the tin plate DI can surface treatment concerning this invention — service water — a sex constituent — the phosphoric acid ion of 0.5 – 30 weight section, the condensed-phosphoric-acid ion of 0.1 – 10 weight section, and water-soluble polymer [of the following general formula (I) of 0.1 – 20 weight section]: — [Formula 3]



[— however, a formula (I) — setting — X1 and X2 — respectively — mutually-independent — a hydrogen atom, C1 – C5 alkyl group, or a C1 – C5 hydroxyalkyl radical — expressing — Y1 and Y2 — respectively — mutually-independent — a hydrogen atom or the following type (II), and (III) Z set: expressed — [Formula 4]



(However, R1, R2, R3, R4, and R5 into a formula (II) (III)) It expresses. 1 member chosen from the hydrogen atom, C1 – C10 alkyl group, and C1 – C10 hydroxyalkyl radical mutually-independent, respectively — expressing — Z sets of each combined with the benzene ring of said polymer molecule may differ from others mutually, or it may be the same as that of others, and the

averages of said number of Z set permutations of each benzene ring in said polymer molecule are 0.2–1.0, and n expresses the average degree of polymerization of 2–50.] It is characterized by including **.

[0008] the surface treatment approach of the tin plate DI can of this invention — the surface treatment of said this invention — service water — it is characterized by making contact and rinsing and carrying out stoving of the surface treatment liquid adjusted to 6.0 or less pH to the front face of a tin plate DI can intermittently, including a sex constituent, so that sum total contact time may become 5 – 60 seconds.

[0009]

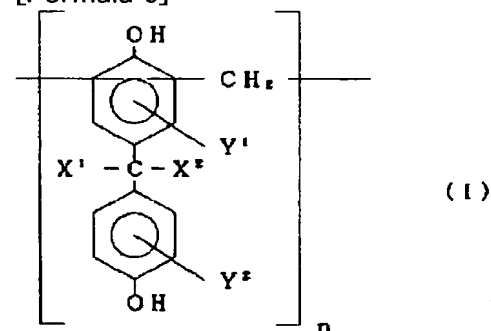
[Function] The aquosity constituent for surface treatment of this invention is a water solution in which acidity is generally shown including phosphoric acid ion, condensed-phosphoric-acid ion, and the water-soluble polymer of said formula (I) as an indispensable component.

[0010] In this invention, although phosphoric acid ($H_3 PO_4$), sodium phosphate ($Na_3 PO_4$), etc. can be used in order to make phosphoric acid ion contain in an aquosity constituent, there is especially no limitation in the class. As for the content of phosphoric acid ion, it is desirable that it is within the limits of 0.5 – 30 weight section to the water-soluble polymer 0.1 of a formula (I) – 20 weight sections, and it is the range of 1 – 5 weight section more preferably. The reactivity over the surface of metal of the processing liquid with which the content of phosphoric acid ion is obtained under in the 0.5 weight section is low, and a coat is not fully formed. Moreover, when it exceeds 30 weight sections, although a good coat is formed, the cost of processing liquid becomes high and is economically useless.

[0011] Moreover, although the salt of these acids can be used for one sort or two sorts or more of condensed phosphoric acid and the list which are chosen from PIRO phosphoric acid, Tripoli phosphoric acid, and tetra-poly phosphoric acid in order to make condensed-phosphoric-acid ion contain in the aquosity constituent of this invention, there is no limitation in the class. For example, for making it contain PIRO phosphoric acid ion, PIRO phosphoric acid ($H_4 P_2 O_7$), PIRO sodium phosphate (Na four $P_2 O_7$), etc. can be used. As for the content of condensed-phosphoric-acid ion, it is desirable that it is within the limits of 0.1 – 10 weight section to the water-soluble polymer 0.1 of a formula (I) – 20 weight sections, and it is the range of the 0.5 – 3.0 weight section more preferably. The etching operation over the surface of metal of the processing liquid with which the content of condensed-phosphoric-acid ion is obtained under in the 0.1 weight section is weak, and a coat firm enough is not formed. Moreover, if it exceeds 10 weight sections, an etching operation will be too strong and will come to check a coat formation reaction.

[0012] The water-soluble polymer used by this invention is a polymer (oligomer is included) shown by the following general formula.

[Formula 5]

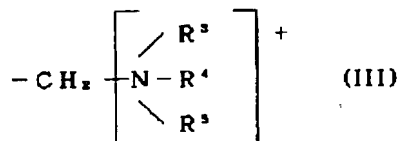
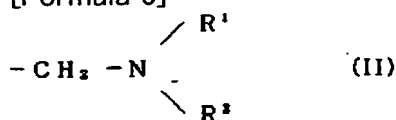


[0013] It sets at a ceremony (I) and is X1. And X2 They are a hydrogen atom, and C1 – C5 mutually-independent, respectively. An alkyl group, or C1 – C5 A hydroxyalkyl radical is expressed. C6 Since the polymer obtained becomes bulky and it causes steric hindrance in having the above alkyl group or hydroxyalkyl radical, the precise coat excellent in corrosion resistance cannot be formed.

[0014] It sets at a ceremony (I) and is Y1. And Y2 They are a hydrogen atom or the following

formula (II), and (III) Z sets expressed mutually-independent, respectively.

[Formula 6]



[0015] A formula (II) and (III) inside, R1, R2, R3, and R4 And R5 1 member chosen from the hydrogen atom C1 - C10 alkyl group, and C1 - C10 hydroxyalkyl radical is expressed mutually-independent, respectively. When it has a 11 or more C alkyl group or a hydroxyalkyl radical, the functional group (Z) obtained is too bulky, and rough next door corrosion resistance becomes [the coat which is obtained for this reason] inadequate. Z sets of each combined with the benzene ring of said polymer molecule may differ from others mutually, or it may be the same as that of others.

[0016] The averages of said number of permutations of Z sets of each benzene ring in said polymer molecule are 0.2-1.0. For example, when Z sets of ten pieces are permuted for n by the giant molecule (the number of the benzene rings is 20 pieces) of 10, the number of permutations is set to $10 / 20 = 0.5$. The water solubility of the polymer with which the number of Z set average permutations is obtained less than by 0.2 becomes inadequate, and the stability of processing liquid becomes a defect. When the number of Z set average permutations exceeds 1.0, the water solubility of the polymer obtained becomes high too much, and stops moreover, fully forming a coat.

[0017] The content of the polymer of a formula (I) in the aqueous constituent of this invention is set up within the limits of 0.1 - 20 weight section as solid content to phosphoric acid ion 0.5 - 30 weight sections. It becomes difficult for it to be stabilized in a surface of metal under in the 0.1 weight sections, and to form a coat. Moreover, when it exceeds 20 weight sections, the cost of processing liquid becomes high and there is a problem economically.

[0018] In a formula (I), the average degree of polymerization of the polymer expressed by n is 2-50, and less than by two, since too little [the molecular weight of the polymerization degree concerned], as for the corrosion resistance improvement in the coat obtained, this value is not accepted. Moreover, the stability of the aqueous constituent which will be obtained if it exceeds 50 becomes low, and produces un-arranging in actual use.

[0019] In this invention approach, it is necessary to adjust pH of the surface treatment liquid containing said aqueous constituent for surface treatment to 6.0 or less. Since it will become easy to carry out the precipitation of the polymer if it exceeds 6.0, the life of liquid becomes short. It is the range of pH 3.0-4.0 more preferably. In this invention approach, pH of processing liquid can be adjusted by using alkali, such as acids, such as phosphoric acid, a nitric acid, and a hydrochloric acid, or a sodium hydroxide, a sodium carbonate, and ammonium hydroxide. In addition, when waste water treatment does not become a problem, a hydrofluoric acid may be used as a pH regulator.

[0020] Moreover, if the tin ion eluted from the metal material mixes into processing liquid, a polymer and tin may form a complex and may produce precipitation. In such a case, it is good in processing liquid to add a tin blockade agent. As a tin blockade agent, although EDTA, Cy-DTA, triethanolamine, a gluconic acid, a hept gluconic acid, oxalic acid, a tartaric acid, an apple acid, organic phosphonic acid, etc. are useful, it is not necessarily limited to especially these, for example.

[0021] Furthermore, an oxidizer may be blended into processing liquid in order to promote a

reaction. There is especially no limitation about the class of oxidizer, for example, a hydrogen peroxide etc. is useful. Moreover, when spray processing is performed to a tin plate DI can front face using the surface treatment liquid containing the aquosity constituent for surface treatment of this invention, processing liquid may foam and a problem may be produced. What is necessary is just to add a defoaming agent in processing liquid, when foaming prevention cannot be carried out in modification of this equipment condition although the existence of foaming is generally greatly dependent on equipment conditions. What is necessary is for there to be especially no limitation also in the class of defoaming agent, and just to choose out of the defoaming agent which does not spoil the coating adhesion in the paint performed behind.

[0022] Next, it outlines about preparation of the surface treatment liquid of this invention. First, according to the above-mentioned formula, it is made to dissolve in the water of the specified quantity, and a phosphoric acid ion raw material and a condensed-phosphoric-acid ion raw material are fully stirred. Next, the water-soluble polymer of a formula (I) is added to this, and surface treatment liquid is prepared.

[0023] Next, it outlines about the coat to form. The coat formed with the surface treatment liquid of this invention is an organic-inorganic compound coat which uses a phosphoric acid salt and the polymer of a formula (I) as a principal component. If it explains like this coat formation fault, first, a tin plate DI can base front face is etched with phosphoric acid ion and condensed-phosphoric-acid ion, local pH rise takes place by the interface on processing liquid and the front face of a can in that case, and a phosphoric acid salt deposits on a front face. The phenolic group and amino group in the water-soluble polymer used by this invention have a chelate effect, and this combines with the new field of the base generated by etching, and they form a kind of coordination compound. Fundamentally, an organic-inorganic compound coat is formed in these two operations (a deposit of a phosphoric acid salt and formation of a coordination compound). If condensed-phosphoric-acid ion is made to live together in this system of reaction, it will become possible to become easier to form a polymer-metal coordination compound, consequently to be stabilized in the large pH range and to form an organic-inorganic compound coat in a surface of metal. Moreover, it is also possible to carry out the polymerization of the polymer on a front face further by heating the coat formed. When high corrosion resistance is required especially, it is effective to heat a coat and to make a polymer macromolecule-ize further on a front face. As heating conditions at this time, the time amount for 1 minute or more is suitable at the temperature of 200 degrees C.

[0024] Next, it outlines about the surface treatment process to which the surface treatment liquid of this invention is applied. As for surface treatment liquid, in this invention approach, being applied in a process as shown below is desirable.

[0025]

** Cleaning (generally weak alkaline detergent is used)

** rinsing ** coat generation processing processing temperature: — 35-65-degree-C art: —

spray processing-time: — 5 - 60 second ** rinsing ** deionization rinsing ** desiccation [0026]

In this invention approach, surface treatment liquid is preferably warmed and used for 35-65 degrees C. Surface treatment liquid is made to contact the front face of a tin plate DI can intermittently. As for this intermittent contact, being given by the spray method is desirable.

[0027] The sum total contact time of a surface of metal and processing liquid is set as the range for 5 - 60 seconds. In less than 5 seconds, processing liquid does not fully react [the sum total contact processing time] with a surface of metal, and the corrosion resistance outstanding coat is not formed. Moreover, if all contact time exceeds 60 seconds, the improvement effectiveness of the engine performance will be saturated. In spray processing, pH rise [/ near the interface of a surface of metal and processing liquid] stops being able to happen easily, therefore it stops fully forming a coat in it in the condition that the spray of the processing liquid is carried out continuously. For this reason, it is desirable to make a spray intermittent.

[0028]

[Example] The following example explains the surface treatment constituent and the surface treatment approach of this invention. In addition, the presentation of surface treatment liquid and the surface treatment approach were indicated according to the individual for each example and

the example of a comparison. Performance test evaluation of a product was performed as follows.

[0029] Whenever [rust trial and iron exposure] (IEV) estimated the corrosion resistance of the tin plate DI can by which the evaluation approach (1) corrosion resistance processing was carried out. In the rust trial, the processed tin plate DI can was immersed in the warm water of 65-degree C tap water for 30 minutes, and observation evaluation of the degree of the generating situation of rust was carried out. those without rust generating — "O" and a part — "**" showed generating and "x" showed complete generating. Moreover, since the iron outcrop which the corrosion of a tin plate DI can originates in DI processing, and is generated becomes an origin in many cases, the covering condition of a coat can be checked by measuring this iron outcrop. In addition, measurement of whenever [tin plate DI can iron exposure-] (IEV) was performed to U.S. Pat. No. 4332646 by the approach of a publication. Generally, DI can is excellent in corrosion resistance, so that the value of IEV is low, and usually with [an IEV value] 100 [or less], it is good.

[0030] (2) The tin paint of an epoxy urea system was painted on the front face of a coating adhesion processing can at 5-7 micrometers of film thickness, it baked for 4 minutes at 215 degrees C, and this can was cut 5x150mm in the shape of a strip of paper, and thermocompression bonding was carried out with the film of a polyamide system, it considered as the test piece, the film was exfoliated by the peel test method 180 degrees, and the Peel reinforcement in that case estimated the coating adhesion of a can. Therefore, coating adhesion is excellent, so that the Peel reinforcement is large. It is good if the Peel reinforcement is generally more than 4.0kgf(s) / 5mm width of face.

[0031] (3) The coefficient of static friction of slipping **** external surface was measured, and the slipping nature of a can was evaluated. Therefore, it slides, so that a coefficient of static friction is low, and it excels in the sex. With [a coefficient of static friction] 1.0 [less than] generally, the slipping nature of the can is good.

[0032] The tin plate DI can which carried out DI processing and produced the example 1 tinning steel plate (**25 tinning) 1% water solution of an alkali system degreaser (trademark: fine cleaner 4361A, Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) After degreasing by spray processing for 60 degree-C-40 seconds, next rinsing this and making it clarification, Warm the surface treatment liquid (1) of the following presentation in this at 60 degrees C, and the spray for 2 seconds is given 5 times (sum-total contact time: for 30 seconds) at intervals of 5 seconds. Next, this was rinsed with tap water, and after carrying out the spray of the deionized water which shows the resistance more than 3000 or 000 moreohmcm for 10 seconds, it dried for 2 minutes in the 180-degree C hot-air-drying furnace.

[0033]

Surface treatment liquid (1)

75% phosphoric acid 10.0g (PO43-:7.2g/l.)/l.

(H3PO4)

PIRO sodium phosphate 3.0g (P2O74-:1.2g/l.)/l.

(Na4P2O7 and 10H2O)

Polymer (1) 2.0g (solid content)/l.

pH4.0 (it adjusts by the sodium hydroxide)

A water-soluble polymer (1)

It sets at a ceremony (I) and they are $n = 5X1$, the $X2 = \text{hydrogen atom } Y1$, and $Y2 = -CH2 N (CH3)2$. A radical or the number of Z hydrogen atom average permutations = 0.25 test results are shown in Table 1.

[0034] The surface treatment liquid (2) which has the following presentation for a tin plate DI can after clarification on the same conditions as example 2 example 1 was warmed at 60 degrees C, and the spray for 8.5 seconds was given to DI can twice (sum-total contact time: for 20 seconds) at intervals of 3 seconds using this. After processing, DI can was rinsed on the same conditions as an example 1, and it dried.

[0035]

Surface treatment liquid (2)

75% phosphoric acid 10.0g (PO43-:7.2g/l.)/l.

(H3PO4)

PIRO sodium phosphate 3.0g (P2O74-:1.2g/l.)/l.

(Na4P2O7 and 10H2O)

Polymer (1) 0.4g (solid content)/l.

pH3.0 (it adjusts by the sodium carbonate)

A water-soluble polymer shows the same test result as an example 1 in Table 1.

[0036] The surface treatment liquid (3) which has the following presentation for a tin plate DI can after clarification on the same conditions as example 3 example 1 was warmed at 35 degrees C, and the spray for 3 seconds was given to DI can 4 times (sum-total contact time: for 15 seconds) at intervals of 1 second using this. After processing, DI can was rinsed on the same conditions as an example 1, and it dried.

[0037]

Surface treatment liquid (3)

75% phosphoric acid 20.0g (PO43-:14.4g/l.)/l.

(H3PO4)

PIRO sodium phosphate 6.0g (P2O74-:2.4g/l.)/l.

(Na4P2O7 and 10H2O)

Polymer (1) 8.0g (solid content)/l.

pH6.0 (it adjusts by the sodium hydroxide)

A water-soluble polymer shows the same test result as an example 1 in Table 1.

[0038] The surface treatment liquid (4) which has the following presentation for a tin plate DI can after clarification on the same conditions as example 4 example 1 was warmed at 65 degrees C, and the spray for 2 seconds was given to DI can twice (sum-total contact time: for 6 seconds) at intervals of 2 seconds using this. After processing, DI can was rinsed on the same conditions as an example 1, and it dried.

[0039]

Surface treatment liquid (4)

75% phosphoric acid 1.5g (PO43-:1.1g/l.)/l.

(H3PO4)

PIRO sodium phosphate 5.0g (P2O74-:2.0g/l.)/l.

(Na4P2O7 and 10H2O)

Polymer (1) 4.0g (solid content)/l.

pH2.5 (a nitric acid adjusts)

A water-soluble polymer shows the same test result as an example 1 in Table 1.

[0040] The surface treatment liquid (5) which has the following presentation for a tin plate DI can after clarification on the same conditions as example 5 example 1 was warmed at 60 degrees C, and the spray for 4.5 seconds was given to DI can 4 times (sum-total contact time: for 30 seconds) at intervals of 4 seconds using this. After processing, DI can was rinsed on the same conditions as an example 1, and it dried.

[0041]

Surface treatment liquid (5)

75% phosphoric acid 30.0g (PO43-:21.6g/l.)/l.

(H3PO4)

Sodium tripolyphosphate 1.2g (P3O105-:0.8g/l.)/l.

(Na5P3O10)

Polymer (1) 2.0g (solid content)/l.

pH3.5 (it adjusts by the sodium hydroxide)

A water-soluble polymer shows the same test result as an example 1 in Table 1.

[0042] The surface treatment liquid (6) which has the following presentation for a tin plate DI can after clarification on the same conditions as example 6 example 1 was warmed at 60 degrees C, and the spray for 7.5 seconds was given to DI can twice (sum-total contact time: for 20 seconds) at intervals of 5 seconds using this. After processing, DI can was rinsed on the same conditions as an example 1, and it dried.

[0043]

Surface treatment liquid (6)

75% phosphoric acid 10.0g (PO43--:7.2g/l.)/l.
(H3PO4)

PIRO sodium phosphate 3.0g (P2O74--:1.2g/l.)/l.
(Na4P2O7 and 10H2O)

Polymer (2) 2.0g (solid content)/l.

pH5.0 (it adjusts by the sodium hydroxide)

A water-soluble polymer (2)

It sets at a ceremony (I) and they are $n=5X1$ and $X2=-C$ two H5. A radical Y1 and Y2 $=-CH2 N2$ (CH2 CH2 OH) A radical or the number of Z hydrogen atom average permutations = 1.0 test results are shown in Table 1.

[0044] The surface treatment liquid (7) which has the following presentation for a tin plate DI can after clarification on the same conditions as example 7 example 1 was warmed at 60 degrees C, and the spray for 2 seconds was given to DI can 5 times (sum-total contact time: for 30 seconds) at intervals of 5 seconds using this. After processing, DI can was rinsed on the same conditions as an example 1, and it dried.

[0045]

Surface treatment liquid (7)

75% phosphoric acid 10.0g (PO43--:7.2g/l.)/l.
(H3PO4)

PIRO sodium phosphate 3.0g (P2O74--:1.2g/l.)/l.
(Na4P2O7 and 10H2O)

Polymer (3) 2.0g (solid content)/l.

pH4.0 (it adjusts by the sodium hydroxide)

A water-soluble polymer (3)

It sets at a ceremony (I) and they are $n=2X1$ and $X2=-C$ two H5. A radical Y1 and Y2 $=-CH2 N2$ (CH2 CH2 CH2 OH) A radical or the number of Z hydrogen atom average permutations = 0.6 test results are shown in Table 1.

[0046] The surface treatment liquid (8) which has the following presentation for a tin plate DI can after clarification on the same conditions as example of comparison 1 example 1 was warmed at 60 degrees C, and the spray for 2 seconds was given to DI can 5 times (sum-total contact time: for 30 seconds) at intervals of 5 seconds using this. After processing, DI can was rinsed on the same conditions as an example, and it dried.

[0047]

Surface treatment liquid (8)

75% phosphoric acid 10.0g (PO43--:7.2g/l.)/l.
(H3PO4)

Polymer (1) 2.0g (solid content)/l.

pH3.0 (it adjusts by the sodium carbonate)

A water-soluble polymer shows the same test result as an example 1 in Table 1.

[0048] The surface treatment liquid (9) which has the following presentation for a tin plate DI can after clarification on the same conditions as example of comparison 2 example 1 was warmed at 60 degrees C, and continuation spray processing for 30 seconds was performed without spacing to DI can using this. After processing, DI can was rinsed on the same conditions as an example, and it dried.

[0049]

Surface treatment liquid (9)

75% phosphoric acid 1.0g (PO43--:0.72g/l.)/l.
(H3PO4)

Polymer (1) 2.0g (solid content)/l.

pH7.0 (it adjusts by the sodium hydroxide)

A water-soluble polymer shows the same test result as an example 1 in Table 1.

[0050] The surface treatment liquid (10) which has the following presentation for a tin plate DI

can after clarification on the same conditions as example of comparison 3 example 1 was warmed at 60 degrees C, and the spray for 1 second was given to DI can twice (sum-total contact time: for 4 seconds) at intervals of 2 seconds using this. After processing, DI can was rinsed on the same conditions as an example, and it dried.

[0051]

Surface treatment liquid (10)

75% phosphoric acid 10.0g (PO43--:7.2g/l.)/l.

(H3PO4)

PIRO sodium phosphate 1.0g (P2O74--:0.4g/l.)/l.

(Na4P2O7 and 10H2O)

Polymer (1) 0.05g (solid content)/l.

pH4.0 (it adjusts by the sodium carbonate)

A water-soluble polymer shows the same test result as an example 1 in Table 1.

[0052] The surface treatment liquid (11) which has the following presentation for a tin plate DI can after clarification on the same conditions as example of comparison 4 example 1 was warmed at 60 degrees C, and the spray for 7.5 seconds was given to DI can twice (sum-total contact time: for 20 seconds) at intervals of 5 seconds using this. After processing, DI can was rinsed on the same conditions as an example, and it dried.

[0053]

Surface treatment liquid (11)

95% sulfuric acid 2.0g (SO42--:1.9g/l.)/l.

(H2SO4)

PIRO sodium phosphate 1.0g (P2O74--:0.4g/l.)/l.

(Na4P2O7 and 10H2O)

Polymer (1) 0.05g (solid content)/l.

pH3.5 (it adjusts by the sodium carbonate)

A water-soluble polymer shows the same test result as an example 1 in Table 1.

[0054] The surface treatment liquid (12) which has the following presentation for a tin plate DI can after clarification on the same conditions as example of comparison 5 example 1 was warmed at 60 degrees C, and spray processing for 30 seconds was continuously performed to DI can using this. After processing, DI can was rinsed on the same conditions as an example, and it dried.

[0055]

Surface treatment liquid (12)

75% phosphoric acid 1.0g (PO43--:0.72g/l.)/l.

(H3PO4)

PIRO sodium phosphate 1.0g (P2O74--:0.4g/l.)/l.

(Na4P2O7 and 10H2O)

Polymer (4) 2.0g (solid content)/l.

pH4.0 (it adjusts by the sodium hydroxide)

A water-soluble polymer (4)

It sets at a ceremony (I) and they are n= 5X1 and X2 =-C two H5. A radical Y1 and rate =of Y2 =-CH2 SO3 H set Z set average installation 0.6 test result are shown in Table 1.

[0056] The surface treatment liquid (13) which has the following presentation for a tin plate DI can after clarification on the same conditions as example of comparison 6 example 1 was warmed at 60 degrees C, and the spray for 2 seconds was given to DI can 5 times (sum-total contact time: for 30 seconds) at intervals of 5 seconds using this. After processing, DI can was rinsed on the same conditions as an example, and it dried.

[0057]

Surface treatment liquid (13) (surface treatment liquid shown in JP,4-187782,A)

75% phosphoric acid 1.0g (PO43--:0.72g/l.)/l.

(H3PO4)

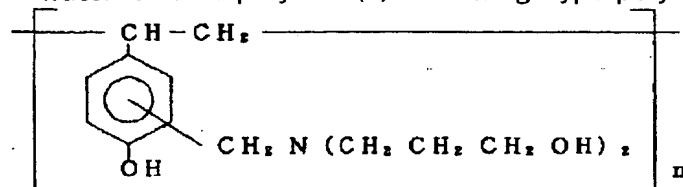
PIRO sodium phosphate 1.0g (P2O74--:0.4g/l.)/l.

(Na4P2O7 and 10H2O)

Polymer (5) 2.0g (solid content)/l.

pH4.0 (it adjusts by the sodium hydroxide)

A water-soluble polymer (5): Following-type polymer [** 7]



n=20 test result is shown in Table 1.

[0058] The surface treatment liquid (14) which has the following presentation for a tin plate DI can after clarification on the same conditions as example of comparison 7 example 1 was warmed at 60 degrees C, and the spray for 8 seconds was given to DI can 3 times (sum-total contact time: for 30 seconds) at intervals of 3 seconds using this. After processing, DI can was rinsed on the same conditions as an example, and it dried.

[0059]

Surface treatment liquid (14)

75% phosphoric acid 1.0g (PO43--:0.72g/l.)/l.

(H3PO4)

PIRO sodium phosphate. 1.0g (P2O74--:0.4g/l.)/l.

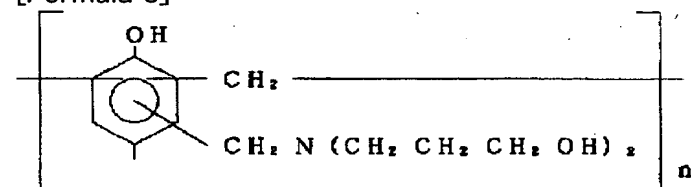
(Na4P2O7 and 10H2O)

Polymer (6) 2.0g (solid content)/l.

pH4.0 (it adjusts by the sodium hydroxide)

A water-soluble polymer (6) (following-type polymer shown in JP,2-608,A)

[Formula 8]



n=10 test result is shown in Table 1.

[0060] formation of marketing of a tin plate DI can after clarification and to this on the same conditions as example of comparison 8 example 1 — 3% water solution of an agent (trademark PARUHOSUK3482A, Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) was warmed at 40 degrees C, and the spray for 2 seconds was given 5 times (sum-total contact time: for 30 seconds) at intervals of 5 seconds. It rinsed and dried on the same conditions as an example 1 after processing. A test result is shown in Table 1.

[0061]

[Table 1]

	耐食性		塗料密着性	滑り性
	赤錆試験	IEV	ピール強度、Kgf/5mm幅	静摩擦係数
実施例 1	○	15	4.0	0.7
実施例 2	○	15	4.0	0.7
実施例 3	○	15	4.0	0.7
実施例 4	○	15	4.0	0.7
実施例 5	○	15	4.0	0.7
実施例 6	○	15	4.0	0.7
実施例 7	○	15	4.0	0.7
比較例 1	×	100	2.0	1.0
比較例 2	×	500	1.5	1.2
比較例 3	×	500	2.0	1.2
比較例 4	×	500	1.5	1.2
比較例 5	×	500	1.5	1.2
比較例 6	△	50	2.0	1.0
比較例 7	×	500	1.5	1.2
比較例 8	△	50	4.0	1.2

[0062] clearer than the result of Table 1 — as — the surface treatment of this invention — service water — it turns out that the product obtained in the examples 1–7 using a sex constituent and the surface treatment approach is excellent in corrosion resistance, adhesion, and slipping nature. The example 1 (condensed-phosphoric-acid ion is not included) of a comparison, on the other hand, using surface treatment liquid other than this invention, The example 2 (pH is higher than 6 excluding condensed-phosphoric-acid ion) of a comparison, the example 4 (phosphoric acid ion is not included) of example of comparison 3 (sum total contact time is less than 5 seconds) comparison Instead, the examples 5–7 (it differs from the thing of a water-soluble polymer and a formula (I)) of a comparison containing sulfate ion, and the product obtained in the example 8 (the surface treatment liquid of this invention — not using — other marketing — formation — the agent was used) of a comparison was what cannot be satisfied with coincidence of corrosion resistance, coating adhesion, and slipping nature.

[0063]

[Effect of the Invention] By the aquosity constituent for surface treatment and the surface treatment approach concerning this invention, corrosion resistance and coating adhesion excellent in the tin plate DI can front face before paint / printing are given, and the outstanding effectiveness that the outstanding coat still more nearly required for carrying out smoothly of conveyor migration of a can which is slippery and also gives a sex can be formed is done so. Moreover, since the surface treatment liquid of this invention is non chromium and a non fluorine fundamentally, it does so the outstanding effectiveness that the load of waste water treatment is mitigable.

[Translation done.]

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 161/12	PHF		C 0 9 D 161/12	PHF
B 0 5 D 7/14			B 0 5 D 7/14	F
C 2 3 C 22/07			C 2 3 C 22/07	
22/23			22/23	
// C 0 8 G 8/20	NBC		C 0 8 G 8/20	NBC
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-185420
 (22) 出願日 平成7年(1995)7月21日

(71) 出願人 000229597
 日本パーカライジング株式会社
 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
 (72) 発明者 吉田 昌之
 東京都中央区日本橋1-15-1 日本パー
 カライジング株式会社内
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ふりきD I 缶表面処理用水性組成物および表面処理方法

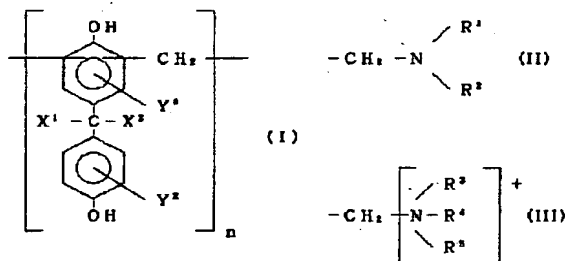
(57) 【要約】

【課題】 ふりきD I 缶表面に優れた耐食性・塗料密着性・滑り性を付与する。

【解決手段】 0.5~30重量部のりん酸イオン、0.1~10重量部の縮合りん酸イオン、0.1~20*

* 重量部の式 (I) の水溶性重合体を含む水性組成物を含み、pH6.0以下の表面処理水溶液を、ふりきD I 缶の表面に、間欠的に接触させ、水洗、加熱乾燥して有機-無機複合皮膜を形成する。

【化1】



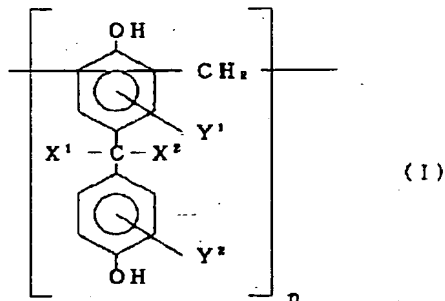
[n=2~50、X、Y=H又はC₁~C₁₀アルキル又はC₁~C₂ヒドロキシアルキル基、Y¹、Y²=H又は式(II)又は(III)のZ基、R¹~R⁵=H又はC₁~C₁₀アルキル又はC₁~C₁₀ヒドロキシアルキル、各ベンゼン環に結合しているZ基の平均置換数=0.2~1.0]

1

【特許請求の範囲】

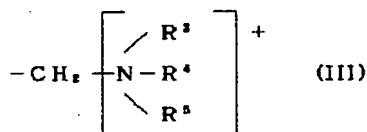
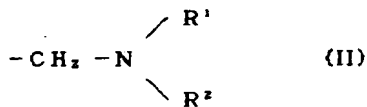
【請求項1】 0.5～30重量部のりん酸イオンと、0.1～10重量部の縮合りん酸イオンと、0.1～20重量部の下記一般式（I）の水溶性重合体：

【化1】



〔但し、式（I）において、X¹ および X² は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C₁～C₃、アルキル基又は C₁～C₃、ヒドロキシアリル基を表し、Y¹ および Y² は、それぞれ互いに独立に、水素原子又は下記式（I）および（III）により表される Z 基：

【化2】



〔但し、式（II）および（III）中、R¹、R²、R³、R⁴ および R⁵ は、それぞれ互いに独立に、水素原子 C₁～C₁₀、アルキル基、および C₁～C₁₀、ヒドロキシアリル基から選ばれた 1 員を表す）を表し、前記重合体分子のベンゼン環に結合している Z 基の各々は、互いに他から異なってもよく、或いは他と同一であってもよく、前記重合体分子中の各ベンゼン環の前記 Z 基置換数の平均値は 0.2～1.0 であり、かつ n は 2～50 の平均重合度を表す。〕と、を含むことを特徴とするふりき D I 缶表面処理用水性組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の表面処理用水性組成物を含み、6.0以下のpHに調整された表面処理液を、ふりき D I 缶の表面に、間欠的に、合計接触時間が5～60秒になるように接触させ、水洗し、加熱乾燥することを特徴とするふりき D I 缶の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はスズめっき銅板に絞りしごき加工（Drawing & Ironing）を施すことにより形成されたふりき D I 缶に塗装・印刷する前に、この缶

2

の表面に優れた耐食性と塗料密着性を付与し、且つ、缶のコンベヤー移送の円滑化に必要な優れた滑り性（以下単に滑り性という）をも付与するための新規なふりき D I 缶の表面処理用水性組成物および表面処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ふりき D I 缶の表面処理液として、例えば、特開平1-100281号公報に記載のものが知られている。この表面処理液は、りん酸イオン1～50g／リットル、酸素酸イオン0.2～20.0g／リットル、スズイオン0.01～5.0g／リットル、縮合りん酸イオン0.01～5.0g／リットルを含有し、2～6のpHを有する金属表面処理用皮膜化成液である。また、表面処理の操作性を更に向上させた表面処理剤は、特開平6-173024号公報に開示されている。これら従来の化成処理液によりふりき D I 缶を処理すると、ふりき D I 缶の表面に耐食性の優れたりん酸塩皮膜を形成させることができる。しかし、これらりん酸塩系の皮膜には、後述する滑り性の向上が認められないという問題点がある。また、近年のふりき D I 缶においては、経済性を考慮してスズめっき量を少なくする傾向があるので、このようなふりき D I 缶に対して、従来よりも大幅に耐食性の優れた表面処理が要求されているのである。

【0003】 一方、金属缶の製造工程において、缶外面が高い摩擦係数を有していると、多数の金属缶のコンベヤー移送において、缶表面相互の滑りが不良であるため、缶が横転して移送障害の問題を引き起こしている。特に缶の移送性はプリンターに搬送するとき問題となる。したがって、製缶工業において、缶外面の静摩擦係数を、缶外面に塗装されるペイントやラッカーの密着性に悪影響を与えることなく低下させることが必要となってきた。この滑り性を向上させる方法として、例えば、特開昭64-85292号公報に開示の方法が知られている。この方法において、りん酸エステル類、アルコール類、一価または多価脂肪酸、脂肪酸誘導体類およびそれらの混合物から選択される水溶性有機物質を含む金属缶用表面処理剤が使用される。しかし、この方法では滑り性の向上は認められるが、耐食性および塗料密着性の向上は認められないという問題がある。

【0004】 一方、水溶性重合体を用いて、金属表面に耐食性および密着性を付与することを目的とする金属表面処理方法としては、特開昭61-91369号公報、特開平1-172406号公報、特開平1-177379号公報、特開平1-177380号公報、特開平2-608号公報および特開平2-609号公報などに開示されている方法が知られている。これら従来の方法においては、金属表面が多価フェノール化合物の誘導体を含む溶液により処理される。しかし、これら従来の方法では金属表面上に十分安定した皮膜を形成することが困難であり、従って満足できる性能（耐食性）が得られてい

ない。また、上記多価フェノール化合物の誘導体を含む処理方法を改善した特開平4-187782号公報の処理方法においても、必ずしも十分な塗料密着性が得られないという問題がある。

【0005】

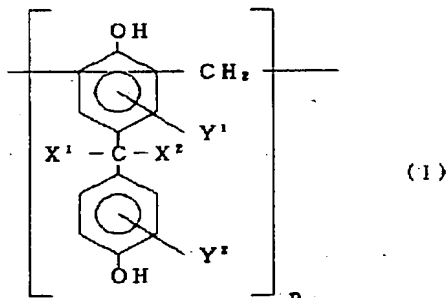
【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の上記問題点を解決し、ふりきD I缶の表面に、優れた耐食性と塗料密着性を有し、且つ、優れた滑り性をも合わせ有する皮膜を形成することができる新規な表面処理用水性組成物および表面処理方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記従来技術の抱える問題点を解決するための手段について鋭意検討した。その結果、特定量のりん酸イオンと、縮合りん酸イオンと、特定の構造を有する水溶性重合体を含有する表面処理用水性組成物を含み、pH6.0以下に調整された表面処理液を、ふりきD I缶表面に、間欠的に接触させ、その後、この処理表面を水洗し、加熱乾燥することによって、優れた耐食性および塗料密着性を有し、且つ、著しく向上した滑り性を有する皮膜をふりきD I缶表面に形成し得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

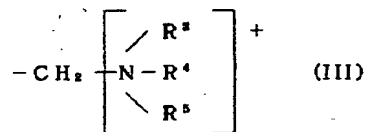
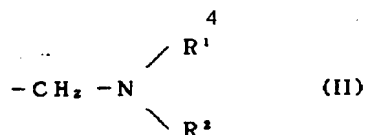
【0007】すなわち、本発明に係るふりきD I缶表面処理用水性組成物は、0.5~30重量部のりん酸イオンと、0.1~10重量部の縮合りん酸イオンと、0.1~20重量部の下記一般式(1)の水溶性重合体：

【化3】



【但し、式(1)において、X¹ およびX² は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C₁~C₄アルキル基、又はC₁~C₄ヒドロキシアルキル基を表し、Y¹ およびY² は、それぞれ互いに独立に、水素原子、又は下記式(II)および(III)により表されるZ基：

【化4】



(但し、式(II)および(III)中、R¹、R²、R³、R⁴ およびR⁵ は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C₁~C₁₀アルキル基、およびC₁~C₁₀ヒドロキシアルキル基から選ばれた1員を表す)を表し、前記重合体分子のベンゼン環に結合しているZ基の各々は、互いに他から異なってもよく、或いは他と同一であってもよく、前記重合体分子中の各ベンゼン環の前記Z基置換数の平均値は0.2~1.0であり、かつnは2~50の平均重合度を表す。)とを含むことを特徴とするものである。

【0008】本発明のふりきD I缶の表面処理方法は、前記本発明の表面処理用水性組成物を含み、6.0以下のpHに調整された表面処理液を、ふりきD I缶の表面に、間欠的に、合計接触時間が5~60秒になるように接触させ、水洗し、加熱乾燥することを中心とするものである。

【0009】

【作用】本発明の表面処理用水性組成物は、りん酸イオン、縮合りん酸イオンおよび前記式(1)の水溶性重合体を必須成分として含み、一般に酸性を示す水溶液である。

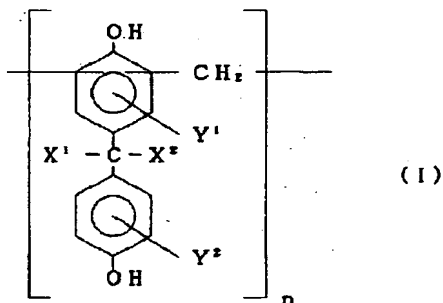
【0010】本発明において、水性組成物中にりん酸イオンを含有させるには、りん酸(H₃PO₄)、りん酸ナトリウム(Na₃PO₄)などを使用することができるが、その種類には特に限定はない。りん酸イオンの含有量は式(1)の水溶性重合体0.1~20重量部に対して0.5~30重量部の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは1~5重量部の範囲である。りん酸イオンの含有量が0.5重量部未満では、得られる処理液の金属表面に対する反応性が低く皮膜が充分に形成されない。また、それが30重量部を超えた場合、良好な皮膜は形成されるが、処理液のコストが高くなり経済的に無駄である。

【0011】また、本発明の水性組成物中に縮合りん酸イオンを含有させるには、ピロりん酸、トリポリりん酸、テトラポリりん酸から選択される1種あるいは2種以上の縮合りん酸、並びにこれらの酸の塩を使用することができるが、その種類には限定はない。例えば、ピロりん酸イオンを含有させるにはピロりん酸(H₄P₂O₇)、ピロりん酸ナトリウム(Na₄P₂O₇)などを

使用することができる。縮合りん酸イオンの含有量は式(Ⅰ)の水溶性重合体0.1~20重量部に対して、0.1~10重量部の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは0.5~3.0重量部の範囲である。縮合りん酸イオンの含有量が0.1重量部未満では、得られる処理液の金属表面に対するエッチング作用が弱く、十分に強固な皮膜が形成されない。また、それが10重量部を超えると、エッチング作用が強すぎて皮膜形成反応を阻害するようになる。

【0012】本発明で使用する水溶性重合体は下記一般式で示されるポリマー(オリゴマーを包含する)である。

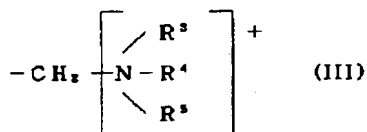
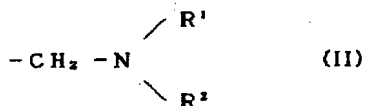
【化5】



【0013】式(Ⅰ)において、X¹ およびX² は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C₁~C₄アルキル基、又は、C₁~C₄ヒドロキシルアルキル基を表す。C₄以上のアルキル基またはヒドロキシルアルキル基を有する場合には、得られる重合体がバルキーとなり立体障害を引き起こすので、耐食性に優れた緻密な皮膜を形成することができない。

【0014】式(Ⅰ)において、Y¹ およびY² は、それぞれ互いに独立に、水素原子、又は下記式(Ⅱ)および(Ⅲ)により表されるZ基である。

【化6】



【0015】式(Ⅱ)および(Ⅲ)中、R¹, R², R³, R⁴ およびR⁵ は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C₁~C₁₀アルキル基、およびC₁~C₁₀ヒドロキシルアルキル基から選ばれた1員を表している。C₁₁以上のアルキル基またはヒドロキシルアルキル基を有する場合には得られる官能基(Z)がバルキーすぎ、このため得られる皮膜が粗となり耐食性が不十分になる。前記重合体

分子のベンゼン環に結合しているZ基の各々は、互いに他から異なってもよく、或いは他と同一であってもよい。

【0016】前記重合体分子中の各ベンゼン環の前記Z基の置換数の平均値は0.2~1.0である。例えば、nが10の高分子(ベンゼン環数は20個)に10個のZ基が置換されている場合は、置換数は10/20=0.5となる。Z基平均置換数が0.2未満では、得られる重合体の水溶性が不十分になり、処理液の安定性が不良になる。また、Z基平均置換数が1.0を超えると、得られる重合体の水溶性が過度に高くなり皮膜を十分に形成しなくなる。

【0017】本発明の水性組成物中の、式(Ⅰ)の重合体の含有量はりん酸イオン0.5~30重量部に対して固形分として0.1~20重量部の範囲内に設定される。それが、0.1重量部未満では金属表面に安定して皮膜を形成することが困難となる。また、それが20重量部を超えると処理液のコストが高くなり経済的に問題がある。

【0018】式(Ⅰ)において、nにより表わされる重合体の平均重合度は2~50であり、この値が2未満では当該重合度の分子量が過小であるため、得られる皮膜の耐食性の向上は認められない。また、それが50を超えると得られる水性組成物の安定性が低くなり実際の使用に不都合を生ずる。

【0019】本発明方法において、前記表面処理用水性組成物を含む表面処理液のpHは6.0以下に調整する必要がある。それが6.0を超えると重合体が沈澱析出しやすくなるために液の寿命が短くなる。より好ましくは、pH3.0~4.0の範囲である。本発明方法において、処理液のpHは、りん酸、硝酸、塩酸などの酸、もしくは、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化アンモニウムなどのアルカリを使用することにより調整できる。なお、廃水処理が問題にならない場合には、pH調整剤としてフッ化水素酸を使用してもよい。

【0020】また、処理液中に、金属素材より溶出したスズイオンが混入すると、重合体とスズとが錯体を形成し、沈澱を生ずる場合がある。このような場合には、処理液中にスズ封鎖剤を添加するとよい。スズ封鎖剤としては、例えば、EDTA、Cy-DTA、トリエタノールアミン、グルコン酸、ヘプトグルコン酸、しゅう酸、酒石酸、りんご酸および有機ホスホン酸などが有用であるが、特にこれらに限定されるわけではない。

【0021】更に、反応を促進する目的で、処理液中に酸化剤を配合してもよい。酸化剤の種類について特に限定はなく、例えば、過酸化水素等が有用である。また、本発明の表面処理用水性組成物を含む表面処理液を用いて、ふりきD1缶表面にスプレー処理を施したときに、処理液が発泡し問題を生ずる場合がある。一般的に発泡の有無は装置条件に大きく依存するが、もしも、この装

置条件の変更で発泡防止できない場合には、処理液中に消泡剤を添加すればよい。消泡剤の種類にも特に限定はなく、後に施される塗装において、その塗料密着性を損なうことのない消泡剤から選べばよい。

【0022】次に本発明の表面処理液の調製について概説する。先ず、前述の処方に従い、りん酸イオン原料と縮合りん酸イオン原料を所定量の水に溶解させ十分に攪拌する。次に、これに式(1)の水溶性重合体を添加して表面処理液を調製する。

【0023】次に、形成する皮膜について概説する。本発明の表面処理液により形成される皮膜は、りん酸塩と式(1)の重合体とを主成分とする有機-無機複合皮膜である。この皮膜形成過程を説明すると、最初りん酸イオンと縮合りん酸イオンにより、ふりきD I缶素地表面がエッチングされ、その際に処理液と、缶表面との界面で局部的なpH上昇が起こり、りん酸塩が表面に析出する。本発明で用いる水溶性重合体中のフェノール基とアミノ基はキレート作用を有し、これが、エッチングにより生成する素地の新生面に結合して一種の配位化合物を形成する。基本的にはこの2つの作用(りん酸塩の析出と配位化合物の形成)で有機-無機複合皮膜が形成されるのである。この反応系中に縮合りん酸イオンを共存させると重合体-金属配位化合物がより形成しやすくなり、この結果、広いpH範囲で安定して有機-無機複合皮膜を金属表面に形成することが可能となる。また、形成される皮膜を加熱することにより、表面上の重合体をさらに重合させることも可能である。特に高い耐食性が要求される場合には、皮膜を加熱して表面上で重合体をさらに高分子化させることが有効である。このときの加熱条件としては、温度200℃で1分以上の時間が適当である。

【0024】次に、本発明の表面処理液が適用される表面処理プロセスについて概説する。本発明方法において、表面処理液は次に示すようなプロセスで適用されるのが好ましい。

【0025】

①脱脂(一般的には弱アルカリ性清浄剤を使用)

②水洗

③皮膜生成処理

処理温度: 35~65℃

処理方法: スプレー

処理時間: 5~60秒

④水洗

⑤脱イオン水洗

⑥乾燥

【0026】本発明方法において、表面処理液は好ましくは35~65℃に加熱して使用される。表面処理液は、ふりきD I缶の表面に、間欠的に接触せしめられる。この間欠的接触は、スプレー法により施されることが好ましい。

【0027】金属表面と処理液の合計接触時間は5~60秒の範囲に設定される。合計接触処理時間が5秒未満では、処理液が金属表面と十分に反応せず、耐食性の優れた皮膜は形成されない。また全接触時間が60秒を超えると、性能の向上効果は飽和してしまう。スプレー処理の場合には、処理液が連続してスプレーされている状態においては、金属表面と処理液との界面近傍におけるpH上昇が起こりにくくなり、従って皮膜は十分に形成しなくなる。このため、スプレーを間欠的にすることが好ましい。

【0028】

【実施例】本発明の表面処理組成物及び表面処理方法を、下記実施例により説明する。なお、表面処理液の組成、および表面処理方法については、各実施例、および比較例に個別に記載した。製品の性能試験評価を、下記のように行った。

【0029】評価方法

(1)耐食性

処理されたふりきD I缶の耐食性を、赤錆試験と鉄露出度(IEV)によって評価した。赤錆試験において、処理したふりきD I缶を65℃の水道水の温水に30分間浸漬し、錆の発生状況の度合を観察評価した。赤錆発生なしを“○”、一部発生を“△”、全面発生を“×”で示した。また、ふりきD I缶の腐食はD I加工に起因して発生する鉄露出部が起点になる場合が多いので、この鉄露出部を測定することにより皮膜の被覆状態が確認できる。なお、ふりきD I缶の鉄露出度(IEV)の測定は、米国特許第4332646号に記載の方法により行った。一般に、D I缶は、IEVの値が低いほど耐食性に優れており、通常IEV値が100以下であれば良好である。

【0030】(2)塗料密着性

処理缶の表面にエポキシ尿素系の缶用塗料を塗膜厚5~7μmに塗装し、215℃で4分間焼付け、この缶を5×150mmの短冊状に切断し、ポリアミド系のフィルムで熱圧着し試験片とし、フィルムを180度ピール試験法により剥離し、その際のピール強度により缶の塗料密着性を評価した。したがって、ピール強度が大きいほど塗料密着性は優れている。一般にピール強度が4.0kgf/5mm幅以上であれば良好である。

【0031】(3)滑り性

缶外面の静摩擦係数を測定して缶の滑り性を評価した。したがって、静摩擦係数が低いほど滑り性に優れている。一般に静摩擦係数が1.0未満であればその缶の滑り性は良好である。

【0032】実施例1

スズめっき鋼板(#25スズめっき)をD I加工して作製したふりきD I缶を、アルカリ系脱脂剤(商標:ファインクリーナー4361A、日本パーカライジング株式会社製)の1%水溶液を、60℃-40秒のスプレー処

理によって脱脂し、次に、これを水洗して清浄にした後、これに下記組成の表面処理液(1)を、60℃に加温し、5秒間隔で2秒間のスプレーを5回(合計接触時間:30秒間)施し、次にこれを水道水で水洗し、さら*

*に3000、000Ωcm以上の抵抗値を示す脱イオン水を10秒間スプレーした後、180℃の熱風乾燥炉内で2分間乾燥した。
【0033】

表面処理液(1)

75%りん酸 10.0g/リットル (PO_4^{3-} : 7.2g/リットル)
(H_3PO_4)

ピロりん酸ナトリウム 3.0g/リットル ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$: 1.2g/リットル)
($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

重合体(1) 2.0g/リットル(固形分)

pH4.0(水酸化ナトリウムで調整)

水溶性重合体(1)

式(1)において、

$n=5$

$\text{X}^1, \text{X}^2 = \text{水素原子}$

$\text{Y}^1, \text{Y}^2 = -\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、基あるいは水素原子

Z基平均置換数=0.25

テスト結果を表1に示す。

※【0034】実施例2

実施例1と同一条件でふりきD1缶を清浄後、下記組成を有する表面処理液(2)を60℃に加温し、これを用いてD1缶に3秒間隔で8.5秒間のスプレーを2回(合計接触時間:20秒間)施した。処理後、D1缶を実施例1と同一条件で水洗、乾燥した。

【0035】

※

表面処理液(2)

75%りん酸 10.0g/リットル (PO_4^{3-} : 7.2g/リットル)
(H_3PO_4)

ピロりん酸ナトリウム 3.0g/リットル ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$: 1.2g/リットル)
($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

重合体(1) 0.4g/リットル(固形分)

pH3.0(炭酸ナトリウムで調整)

水溶性重合体は実施例1と同じ

テスト結果を表1に示す。

【0036】実施例3

実施例1と同一条件でふりきD1缶を清浄後、下記組成を有する表面処理液(3)を35℃に加温し、これを用★

★いてD1缶に1秒間隔で3秒間のスプレーを4回(合計接触時間:15秒間)施した。処理後、D1缶を実施例1と同一条件で水洗、乾燥した。

【0037】

表面処理液(3)

75%りん酸 20.0g/リットル (PO_4^{3-} : 14.4g/リットル)
(H_3PO_4)

ピロりん酸ナトリウム 6.0g/リットル ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$: 2.4g/リットル)
($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

重合体(1) 8.0g/リットル(固形分)

pH6.0(水酸化ナトリウムで調整)

水溶性重合体は実施例1と同じ

テスト結果を表1に示す。

【0038】実施例4

実施例1と同一条件でふりきD1缶を清浄後、下記組成を有する表面処理液(4)を65℃に加温し、これを用☆

☆いて、D1缶に2秒間隔で2秒間のスプレーを2回(合計接触時間:6秒間)施した。処理後、D1缶を実施例1と同一条件で水洗、乾燥した。

【0039】

表面処理液(4)

75%りん酸 1.5g/リットル (PO_4^{3-} : 1.1g/リットル)
(H_3PO_4)

ピロりん酸ナトリウム 5.0g/リットル ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$: 2.0g/リットル)
($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

重合体(1) 4.0g/リットル(固形分)

pH2.5(硝酸で調整)

11

水溶性重合体は実施例1と同じ
テスト結果を表1に示す。

【0040】実施例5

実施例1と同一条件でふりきD I缶を清浄後、下記組成
を有する表面処理液(5)を60℃に加熱し、これを用*

表面処理液(5)

75%りん酸 30.0g/リットル(PO_4^{3-} : 21.6g/リットル)
(H_3PO_4)

トリポリりん酸ナトリウム 1.2g/リットル($\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$: 0.8g/リットル)
($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$)

重合体(1) 2.0g/リットル(固形分)

pH3.5(水酸化ナトリウムで調整)

水溶性重合体は実施例1と同じ
テスト結果を表1に示す。

【0042】実施例6

実施例1と同一条件でふりきD I缶を清浄後、下記組成
を有する表面処理液(6)を60℃に加熱し、これを用*

表面処理液(6)

75%りん酸 10.0g/リットル(PO_4^{3-} : 7.2g/リットル)
(H_3PO_4)

ピロりん酸ナトリウム 3.0g/リットル($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$: 1.2g/リットル)
($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

重合体(2) 2.0g/リットル(固形分)

pH5.0(水酸化ナトリウムで調整)

水溶性重合体(2)

式(I)において、

n=5

X¹, X² = -C₂H₅基Y¹, Y² = -CH₂N(CH₂CH₂OH)₂基ある

いは水素原子

Z基平均置換数=1.0

テスト結果を表1に示す。

★

表面処理液(7)

75%りん酸 10.0g/リットル(PO_4^{3-} : 7.2g/リットル)
(H_3PO_4)

ピロりん酸ナトリウム 3.0g/リットル($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$: 1.2g/リットル)
($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

重合体(3) 2.0g/リットル(固形分)

pH4.0(水酸化ナトリウムで調整)

水溶性重合体(3)

式(I)において、

n=2

X¹, X² = -C₂H₅基Y¹, Y² = -CH₂N(CH₂CH₂CH₂OH)₂基ある

いは水素原子

Z基平均置換数=0.6

テスト結果を表1に示す。

☆

表面処理液(8)

75%りん酸 10.0g/リットル(PO_4^{3-} : 7.2g/リットル)
(H_3PO_4)

12

* いてD I缶に4秒間隔で4.5秒間のスプレーを4回
(合計接触時間: 30秒間)施した。処理後、D I缶を
実施例1と同一条件で水洗、乾燥した。

【0041】

* いてD I缶に5秒間隔で7.5秒間のスプレーを2回

(合計接触時間: 20秒間)施した。処理後、D I缶を
実施例1と同一条件で水洗、乾燥した。

【0043】

★【0044】実施例7

実施例1と同一条件でふりきD I缶を清浄後、下記組成
を有する表面処理液(7)を60℃に加熱し、これを用
いてD I缶に5秒間隔で2秒間のスプレーを5回(合計
接触時間: 30秒間)施した。処理後、D I缶を実施例
1と同一条件で水洗、乾燥した。

【0045】

40☆【0046】比較例1

実施例1と同一条件でふりきD I缶を清浄後、下記組成
を有する表面処理液(8)を60℃に加熱し、これを用
いてD I缶に5秒間隔で2秒間のスプレーを5回(合計
接触時間: 30秒間)施した。処理後、D I缶を実施例
1と同一条件で水洗、乾燥した。

【0047】

13

14

重合体(1) 2.0g/リットル(固形分)

pH3.0(炭酸ナトリウムで調整)

水溶性重合体は実施例1と同じ

テスト結果を表1に示す。

【0048】比較例2

実施例1と同一条件でぶりきD I缶を清浄後、下記組成
を有する表面処理液(9)を60℃に加温し、これを*

※用いてD I缶に間隔なしで30秒間の連続スプレー処理を
施した。処理後、D I缶を実施例と同一条件で水洗、乾
燥した。

【0049】

表面処理液(9)

75%りん酸 1.0g/リットル(PO_4^{3-} : 0.72g/リットル)(H_3PO_4)

重合体(1) 2.0g/リットル(固形分)

pH7.0(水酸化ナトリウムで調整)

水溶性重合体は実施例1と同じ

テスト結果を表1に示す。

【0050】比較例3

実施例1と同一条件でぶりきD I缶を清浄後、下記組成
を有する表面処理液(10)を60℃に加温し、これを※

※用いてD I缶に2秒間隔で1秒間のスプレーを2回(合
計接触時間: 4秒間)施した。処理後、D I缶を実施例
と同一条件で水洗、乾燥した。

【0051】

表面処理液(10)

75%りん酸 10.0g/リットル(PO_4^{3-} : 7.2g/リットル)(H_3PO_4)ピロりん酸ナトリウム 1.0g/リットル($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$: 0.4g/リットル)($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

重合体(1) 0.05g/リットル(固形分)

pH4.0(炭酸ナトリウムで調整)

水溶性重合体は実施例1と同じ

テスト結果を表1に示す。

【0052】比較例4

実施例1と同一条件でぶりきD I缶を清浄後、下記組成
を有する表面処理液(11)を60℃に加温し、これを★

★用いてD I缶に5秒間隔で7.5秒間のスプレーを2回
(合計接触時間: 20秒間)施した。処理後、D I缶を
実施例と同一条件で水洗、乾燥した。

【0053】

表面処理液(11)

95%硫酸 2.0g/リットル(SO_4^{2-} : 1.9g/リットル)(H_2SO_4)ピロりん酸ナトリウム 1.0g/リットル($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$: 0.4g/リットル)($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

重合体(1) 0.05g/リットル(固形分)

pH3.5(炭酸ナトリウムで調整)

水溶性重合体は実施例1と同じ

テスト結果を表1に示す。

【0054】比較例5

実施例1と同一条件でぶりきD I缶を清浄後、下記組成 40
を有する表面処理液(12)を60℃に加温し、これを☆

☆用いてD I缶に連続的に30秒間のスプレー処理を施し
た。処理後、D I缶を実施例と同一条件で水洗、乾燥し
た。

【0055】

表面処理液(12)

75%りん酸 1.0g/リットル(PO_4^{3-} : 0.72g/リットル)(H_3PO_4)ピロりん酸ナトリウム 1.0g/リットル($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$: 0.4g/リットル)($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

重合体(4) 2.0g/リットル(固形分)

pH4.0(水酸化ナトリウムで調整)

水溶性重合体(4)

式(1)において、

n = 5

50 $\text{X}^1, \text{X}^2 = -\text{C}, \text{H}, \text{基}$

15

 $Y^1, Y^2 = -CH_2, SO, H$ 基

Z基平均導入率=0.6

テスト結果を表1に示す。

【0056】比較例6

実施例1と同一条件でふりきD1缶を清浄後、下記組成*

16

*を有する表面処理液(13)を60℃に加温し、これを用いてD1缶に5秒間隔で2秒間のスプレーを5回(合計接触時間:30秒間)施した。処理後、D1缶を実施例と同一条件で水洗、乾燥した。

【0057】

表面処理液(13)(特開平4-187782号公報に示される表面処理液)

75%りん酸 1.0g/リットル (PO_4^{3-} : 0.72g/リットル)
(H_3PO_4)

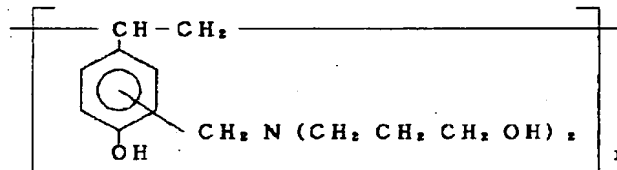
ピロりん酸ナトリウム 1.0g/リットル ($P_2O_7^{4-}$: 0.4g/リットル)
($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$)

重合体(5) 2.0g/リットル(固形分)

pH4.0(水酸化ナトリウムで調整)

水溶性重合体(5): 下記式の重合体

※ ※【化7】



n=20

テスト結果を表1に示す。

【0058】比較例7

実施例1と同一条件でふりきD1缶を清浄後、下記組成

【0059】

を有する表面処理液(14)を60℃に加温し、これを★

★用いてD1缶に3秒間隔で8秒間のスプレーを3回(合計接触時間:30秒間)施した。処理後、D1缶を実施例と同一条件で水洗、乾燥した。

表面処理液(14)

75%りん酸 1.0g/リットル (PO_4^{3-} : 0.72g/リットル)
(H_3PO_4)

ピロりん酸ナトリウム 1.0g/リットル ($P_2O_7^{4-}$: 0.4g/リットル)
($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$)

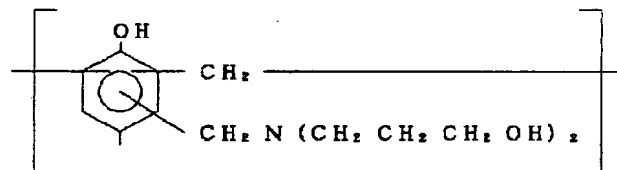
重合体(6) 2.0g/リットル(固形分)

pH4.0(水酸化ナトリウムで調整)

水溶性重合体(6)(特開平2-608号公報に示され ☆【化8】

た下記式の重合体)

☆



n=10

テスト結果を表1に示す。

【0060】比較例8

実施例1と同一条件でふりきD1缶を清浄後、これに市販の化成剤(登録商標バルホスK3482A、日本パーカライジング株式会社製)の3%水溶液を40℃に加温

して5秒間隔で2秒間のスプレーを5回(合計接触時間:30秒間)施した。処理後、実施例1と同一条件で水洗、乾燥した。テスト結果を表1に示す。

【0061】

【表1】

	耐食性		塗料密着性	滑り性
	赤錆試験	IEV	ピール強度、Kgf/5mm幅	静摩擦係数
実施例1	○	15	4.0	0.7
実施例2	○	15	4.0	0.7
実施例3	○	15	4.0	0.7
実施例4	○	15	4.0	0.7
実施例5	○	15	4.0	0.7
実施例6	○	15	4.0	0.7
実施例7	○	15	4.0	0.7
比較例1	×	100	2.0	1.0
比較例2	×	500	1.5	1.2
比較例3	×	500	2.0	1.2
比較例4	×	500	1.5	1.2
比較例5	×	500	1.5	1.2
比較例6	△	50	2.0	1.0
比較例7	×	500	1.5	1.2
比較例8	△	50	4.0	1.2

【0062】表1の結果より明らかなように、本発明の表面処理用水性組成物および表面処理方法を用いた実施例1～7において得られた製品は、耐食性、密着性および滑り性において優れていることがわかる。一方、本発明以外の表面処理液を用いた比較例1（縮合りん酸イオンを含まない）、比較例2（縮合りん酸イオンを含まず、pHが6より高い）、比較例3（合計接触時間が5秒未満）比較例4（りん酸イオンを含まず、その代りに硫酸イオンを含む）、比較例5～7（水溶性重合体か、式（I）のものと異なる）、および比較例8（本発明の表面処理液を用いず、他の市販化成剤を用いた）において得

られた製品は、耐食性、塗料密着性および滑り性を同時に満足することはできないものであった。

【0063】

【発明の効果】本発明に係る表面処理用水性組成物および表面処理方法により、塗装・印刷前のふりきDI缶表面に優れた耐食性と塗料密着性を付与し、さらに、缶のコンベヤー移送の円滑化に必要な優れた滑り性をも付与する皮膜が形成できるという優れた効果を奏する。また、本発明の表面処理液は基本的にノンクロム、ノンフッ素であるために、廃水処理の負荷を軽減することができるという優れた効果を奏する。